

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-057535

(43)Date of publication of application : 03.03.1995

(51)Int.Cl.

H01B 3/00  
C30B 1/04  
C30B 23/08  
C30B 29/32

(21)Application number : 05-215088

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 06.08.1993

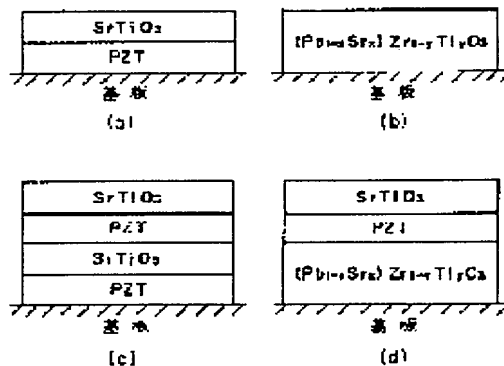
(72)Inventor : SHIRAKAWA YUKIHIKO

## (54) MANUFACTURE FOR FERROELECTRIC THIN FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture a ferroelectric thin film having a uniform crystal grain size without forming different phases other than the perovskite phase.

CONSTITUTION: A thin film of a perovskite ferroelectric composition is formed on a substrate, a thin film of a perovskite ferroelectric composition and a thin film of a soluble perovskite oxide composition are formed on the thin film of a perovskite ferroelectric composition, and a thin film constituted of two layers of the thin film of a perovskite ferroelectric composition and the thin film of a perovskite oxide composition is heat-treated for solution crystallization. When the film thickness thus obtained is insufficient, the laminated film is formed into multiple layers, or the manufacturing process of the ferroelectric thin film is repeated. Lead titanate-zirconate PZT can be used for the perovskite oxide ferroelectric composition thin film, and strontium titanate, barium titanate, calcium titanate, or a mixture of them can be used for the perovskite oxide composition thin film of the second layer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3379796

[Date of registration]

13.12.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-57535

(43) 公開日 平成7年(1995)3月3日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 3/00	F	9059-5G		
C 3 0 B 1/04				
23/08	M	9040-4G		
29/32	C	8216-4G		

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-215088

(22) 出願日 平成5年(1993)8月6日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 白川 幸彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー

ディーケー株式会社内

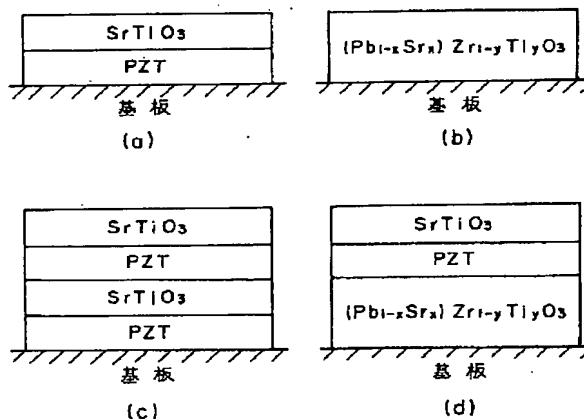
(74) 代理人 弁理士 南條 眞一郎

(54) 【発明の名称】 強誘電体薄膜製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ペロブスカイト相以外の異相部が形成されず、結晶粒径が均一な強誘電体薄膜製造方法を得る。

【構成】 基板上にペロブスカイト型強誘電体組成の薄膜を形成し、ペロブスカイト型強誘電体組成の薄膜の上に前記ペロブスカイト型強誘電体組成の薄膜と固溶可能なペロブスカイト型酸化物組成の薄膜を形成し、ペロブスカイト型強誘電体組成の薄膜とペロブスカイト型酸化物組成の薄膜との二層からなる薄膜を熱処理し固溶結晶化する。得られる膜厚が不十分な場合には積層膜を多層化するか、あるいは強誘電体薄膜製造工程を繰り返す。その場合、ペロブスカイト型酸化物強誘電体組成薄膜としてチタン酸ジルコン酸鉛が、また、第2層のペロブスカイト型酸化物組成薄膜がチタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウムあるいはこれらの混合物が使用可能である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上にペロブスカイト型強誘電体組成の薄膜を形成し、前記ペロブスカイト型強誘電体組成の薄膜の上に前記ペロブスカイト型強誘電体組成の薄膜と固溶可能なペロブスカイト型酸化物組成の薄膜を積層することにより積層膜を形成し、前記積層膜を熱処理して固溶体結晶化することによりペロブスカイト構造の強誘電体薄膜を得る強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 2】 基板上にペロブスカイト型強誘電体組成の薄膜を形成し、前記ペロブスカイト型強誘電体組成の薄膜の上に前記ペロブスカイト型強誘電体組成の薄膜と固溶可能なペロブスカイト型酸化物組成の薄膜を交互に複数積層することにより多層積層膜を形成し、前記多層積層膜を熱処理して固溶体結晶化することによりペロブスカイト構造の強誘電体薄膜を得る強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 3】 基板上にペロブスカイト型強誘電体組成の薄膜を形成し、前記ペロブスカイト型強誘電体組成の薄膜の上に前記ペロブスカイト型強誘電体組成の薄膜と固溶可能なペロブスカイト型酸化物組成の薄膜を積層することにより積層膜を形成し、前記積層膜を熱処理して固溶体結晶化し、固溶体結晶化された積層膜の上にペロブスカイト型強誘電体組成の薄膜を形成し、該ペロブスカイト型強誘電体組成の薄膜の上に該ペロブスカイト型酸化物組成の薄膜を積層することにより積層膜を形成し、該積層膜を熱処理して固溶体結晶化し、この工程を繰り返すことによりペロブスカイト構造の強誘電体薄膜を得る強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 4】 ペロブスカイト型酸化物強誘電体組成の薄膜としてチタン酸ジルコン酸鉛を用いる請求項 1、請求項 2 または請求項 3 記載の強誘電体薄膜製造方法。

【請求項 5】 ペロブスカイト型酸化物組成薄膜がチタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウムあるいはこれらの混合物を用いる請求項 1、請求項 2 または請求項 3 記載の強誘電体薄膜製造方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、赤外線検出器や不揮発性メモリ等に適用される強誘電体材料薄膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】赤外線検出器あるいは不揮発性メモリには自発分極性を有する強誘電体を用いられている。これらのうち赤外線検出器は強誘電体の自発分極によって誘起された表面電荷の温度依存性による焦電効果を利用したものであり、不揮発性メモリは強誘電体に印加された電界により発生した自発分極により記憶動作を行うものである。

【0003】従来、電子デバイス等に応用される強誘電

体薄膜としてチタン酸ジルコン酸鉛 ( $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3 = PZT$ )、チタン酸鉛 ( $PbTiO_3$ ) などが用いられているが、その製造方法として、刊行物 "Ferroelectrics", 1991, vol. 116 の第 1-17 頁に記載されているように、基板上に目的とする組成物の非結晶あるいは多結晶薄膜を形成し、その薄膜を熱処理することによりペロブスカイト相に結晶化させ、強誘電体薄膜化する方法が知られている。

【0004】この方法によって形成された PZT 強誘電体薄膜組織を走査型電子顕微鏡によって観察した写真を図 3 に示す。この電子顕微鏡写真において白い部分は PZT 強誘電体であるペロブスカイト相結晶体であり、黒い部分は強誘電体ではない非ペロブスカイト相である。この電子顕微鏡写真から明らかなように従来の製造方法によってはペロブスカイト相以外の非強誘電性異相部が形成されてしまうことが多く、また、形成されたペロブスカイト相の強誘電体薄膜自体も結晶粒径にバラつきが多く均一性に欠けている。なお、この電子顕微鏡写真において上部に示されるマーカの間隔は  $10\mu m$  である。

【0005】このような不均一性を持つ薄膜は、実際に強誘電体として用いた場合に劣化を引き起こし易く、また、半導体不揮発性メモリ中のコンデンサの強誘電体として用いた場合には各記憶セルの特性がバラつき、実用性に欠ける。

## 【0006】

【発明の概要】本願においては、強誘電体薄膜中にペロブスカイト相以外の異相部が形成されず、強誘電体薄膜層の結晶粒径を均一にすることができる強誘電体薄膜の製造方法を提供する。

【0007】そのために本発明においては、基板上に第 1 層となるペロブスカイト型強誘電体組成の薄膜を形成し、次にその上に第 2 層となる第 1 層のペロブスカイト型強誘電体と固溶可能な組成からなるペロブスカイト型酸化物組成の薄膜を形成し、第 2 層を成膜した後この二層構造からなる薄膜を熱処理して結晶化することによりペロブスカイト構造の強誘電体薄膜を形成する。二層構造強誘電体薄膜の厚さが不十分な場合には、多層構造とする。

【0008】二層構造の薄膜を構成する材料として、第 1 層のペロブスカイト型酸化物強誘電体組成薄膜を構成する材料としてチタン酸ジルコン酸鉛 ( $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3 = PZT$ ) が用いられ、第 2 層のペロブスカイト型酸化物組成薄膜を構成する材料として、チタン酸ストロンチウム ( $SrTiO_3$ )、チタン酸バリウム ( $BaTiO_3$ )、チタン酸カルシウム ( $CaTiO_3$ ) の単体あるいはこれらの混合物が用いられる。

【0009】このようにして得られた強誘電体薄膜の結晶にはペロブスカイト強誘電体相以外の異相は全く生ぜず、また形成された結晶もその粒径が小さく揃っている。

## 【0010】

【実施例】図1に本願発明において強誘電体薄膜を形成するために用いるマグネトロンスパッタリング装置を、図2に本願発明によって形成される薄膜の構造を模式的に示す。このマグネトロンスパッタリング装置は、減圧されたチャンバ1内に2個のマグネトロンスパッタリングカソード2及び3を具えており、これら2個のマグネトロンスパッタリングカソード2、3に対向する位置に基板ホルダ4が配置され、マグネトロンスパッタリングカソード2、3と基板ホルダ4の間にはシャッタ5が配置されている。2個のマグネトロンスパッタリングカソード2、3には各々高周波電源6及び7が接続されており、チャンバ1内にスパッタリング用のガスを供給するガス供給口が設けられている。

【0011】第1のマグネトロンスパッタリングカソード2にはチタン酸ジルコン酸鉛( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ )ターゲット8が、第2のマグネトロンスパッタリングカソード3にはチタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ )ターゲット9が装着されており、基板ホルダ4には、約2,000Åの厚さの白金膜が下部電極として形成されたシリコン基板10が装着されている。下部電極としては、この他にもパラジウムやニッケル等の高融点金属膜あるいは窒化チタン膜、酸化物導電膜等が使用可能である。チャンバ1内は $10^{-4}\text{Pa}$ 程度に減圧された後、高純度アルゴンガスからなるスパッタリングガスが0.5Paの圧力となるように導入されている。また、高周波電源6、7としては周波数13.56MHzの高周波が供給される。

【0012】基板10は室温状態に保たれており、第1のマグネトロンスパッタリングカソード2に200Wの高周波電力を供給すると、高周波電磁界により生成され、磁界によって拘束されたArイオンが $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ターゲット37を衝撃し、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ がはじきだされて蒸発する。シャッタ5を閉じて所定時間のプリスパッタリングを行った後にシャッタ5を開いて膜厚が2,000Åになるまで基板10上に $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 薄膜からなる第1層を形成する。

【0013】次に、第2のマグネトロンスパッタリングカソード3に200Wの高周波電力を供給すると同様に $\text{SrTiO}_3$ はArイオンによって衝撃され、はじきだされて蒸発する。シャッタ5を閉じて所定時間のプリスパッタリングを行った後にシャッタ5を開いて基板10上の $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 薄膜第1層上に膜厚が50-200Åの $\text{SrTiO}_3$ 薄膜を形成する。このようにして得られる薄膜は図2(a)に示されたように基板10上に2,000Å厚の第1層 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ペロブスカイト薄膜上に50-200Å厚の第2層 $\text{SrTiO}_3$ ペロブスカイト薄膜が形成されている。

【0014】このようにして形成された $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 第1層と $\text{SrTiO}_3$ 第2層からなる熱処理

前の積層膜をX線回折装置で観察した回折パターンを図5に示す。この回折パターンには、特に目につくピークはなく、形成された積層膜はアモルファスもしくは同定不明相の微結晶で構成されていると考えられる。なお、回折角 $40^\circ$ に現れたピークはシリコンの基板上に電極として形成された白金膜によるピークであり、実際のピークはここに示したものよりも高いが、図面記載の都合上その部分は省略してある。

【0015】このようにして得られた積層膜を、赤外線加熱装置を用いて $700^\circ\text{C}$ の温度で10分間熱処理を行った。その結果図2(b)に示されたように、熱処理前には $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 薄膜と $\text{SrTiO}_3$ 薄膜とから構成されていた積層膜が $[(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y]\text{O}_3$ で表されるペロブスカイト構造の固溶体薄膜となる。

【0016】このように熱処理を行った積層膜のX線回折装置による回折パターンを図5に示す。この回折パターンにおいて、回折角 $22^\circ$ 、 $31^\circ$ 、 $44^\circ$ に現れたピークは $[(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y]\text{O}_3$ で表される、第1層の $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ と第2層の $\text{SrTiO}_3$ の固溶体からなるペロブスカイト相によるピークである。また、この他に異相によるピークはなく、またアモルファスもしくは同定不明相の存在も確認されない。なお、 $40^\circ$ に現れたピークは電極である白金膜によるものであり、 $33^\circ$ に現れたピークは基板のシリコンによるものである。

【0017】この熱処理後の結晶化積層膜を走査型電子顕微鏡を用いて観察した組織写真を図4に示すが、図3に示した従来のものと比較してペロブスカイト相以外の異相は全く認められず、形成されたペロブスカイト結晶の結晶粒径は小さく揃っており、きわめて均一性が良好である。なお、この電子顕微鏡写真において上部に示されるマーカの間隔は $10\mu\text{m}$ である。また、写真中央部の物体は顕微鏡写真撮影の際にピント合わせに利用した膜上のゴミである。

【0018】本発明の方法においては積層膜を熱処理することにより固溶体薄膜を形成しているため、得られる薄膜の厚さに限界がある。薄膜の厚さが不十分な場合には図2(c)に示されたように積層膜を多層構造にすることにより所定の膜厚にした後熱処理を行うかあるいは、図2(d)に示されたように固溶体薄膜の上に積層膜を形成しこの積層膜を熱処理することにより、所定厚の固溶体薄膜を形成する。

【0019】以上説明した実施例においては、第2層として、 $\text{SrTiO}_3$ 組成を用いた例を示したが、この他に $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 組成もしくはこれら組成の混合組成を用いた場合も同様に良好な結果を得ることができる。

【0020】また、成膜法としてはマグネトロンスパッタ

タリング法以外にCVD法、ゾルゲル法あるいは蒸着法によっても同様な効果を得ることができる。

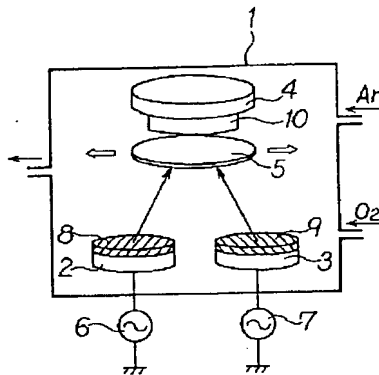
#### 【0021】

【発明の効果】本発明はマグネトロンスパッタリング法、CVD法、ゾルゲル法、蒸着法等の成膜法によって2層構造の強誘電体薄膜組成物を形成し、その後熱処理結晶化することによりペロブスカイト層のみで構成され、結晶粒の均一な強誘電体薄膜を得ることができる。この強誘電体薄膜を強誘電体不揮発性メモリーやセンサーに利用した場合には、極めて信頼性が高くかつ微細化工性が良く、特に不揮発性メモリーの強誘電体メモリーセルとして素子間のバラツキが少なく理想的な特性を持つことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明実施例で用いるマグネトロンスパッタリング装置の説明図。

【図1】



【図2】本願発明によって形成される薄膜構造の模式図。

【図3】従来の強誘電体セラミック材料の組織写真。

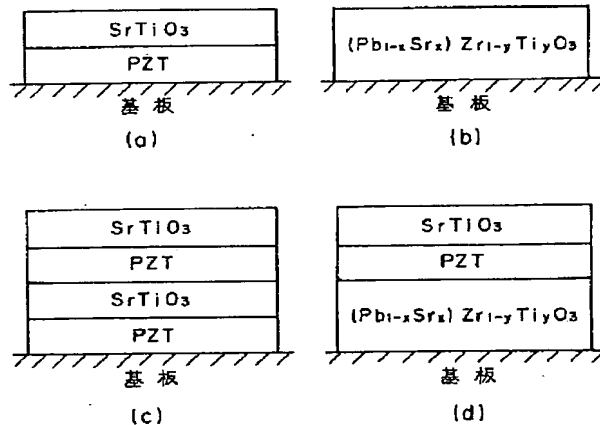
【図4】熱処理をした後の本発明強誘電体セラミック材料の組織写真。

【図5】熱処理をする前及び熱処理をした後の本発明強誘電体薄膜のX線回折パターン図。

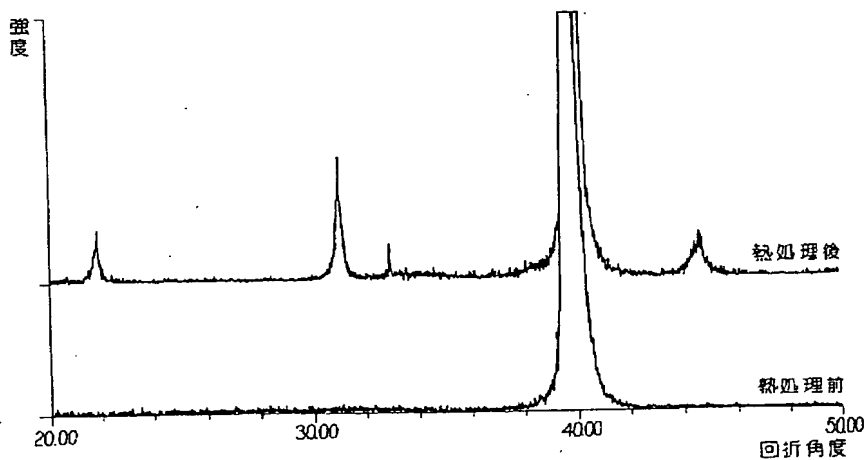
#### 【符号の説明】

- 1 チャンバ
- 2, 3 マグネトロンスパッタリングカソード
- 4 基板ホルダ
- 5 シャッタ
- 6, 7 高周波電源
- 8 チタン酸ジルコン酸鉛ターゲット
- 9 チタン酸ストロンチウムターゲット
- 10 基板

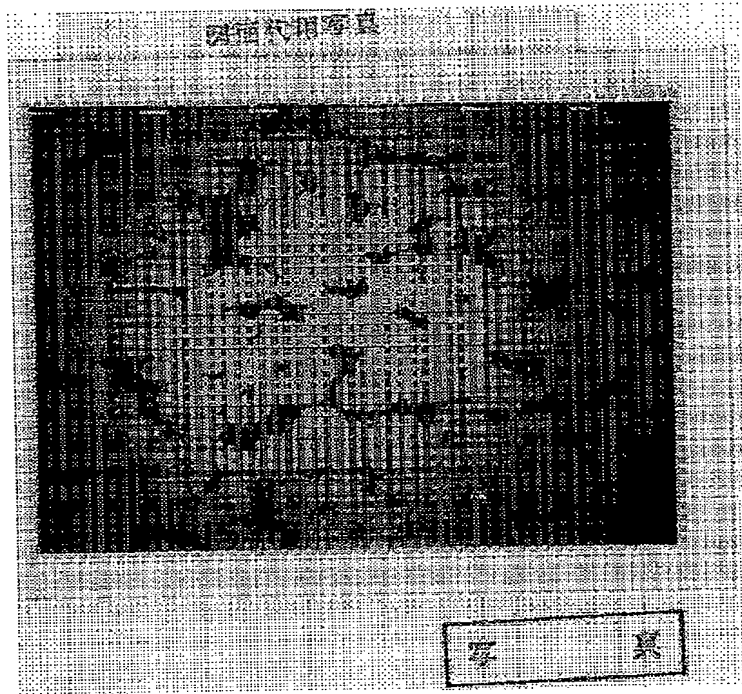
【図2】



【図5】



【図3】



【図4】

